

Title	赤外線吸収バンドスペクトル : 最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)
Author(s)	石野, 俊夫
Citation	物理化学の進歩 (1927), 1(3): 314-333
Issue Date	1927-07-26
URL	http://hdl.handle.net/2433/45810
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

(46)

(石野俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

赤外線吸収バンドスペクトル

最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

石 野 俊 夫

Deslandres が初めて Band Spektren を定量的に表はしてから後, Bjerrum (1), Schwarzschild (2), Heurlinger (3), 其他多くの學者により此の部分の研究は大なる進歩を遂げた。今赤外線 バンドスペクトルの研究に入る前に一般のバンドスペクトルの特に赤外部に必要な定律を少し述べてみたい。

Schwarzschild は量子論と Bohr の Atom-model とにより Deslandres の定律の理論的解決の基礎を造つた。即ち彼は Bjerrum の所謂 Rotations-theorie 換言すれば赤外線吸収スペクトルに於てバンドの個々の線は吸収する瓦斯分子の個々の廻轉 (Rotation) の状態に従つて出するものであると云ふ考の下に理論を進めてゐる。更に Heurlinger は實驗結果よりこの Schwarzschild の理論を確め又 Lenz (4) は之と獨立して同様の結果を得更に簡単な理論的考察の下に、一層精確な結論に達してゐる。

一般にバンドスペクトルの特長は多くの線が密接に集合し特にバンドの端にその密度が多いことである。又同じ端から出て居る様に見えるバンドの線も多くは一つ又は之以上の Teilbande (Einzelbande) の連結より出来てゐる。かくの如く Teilbande が集つてゐる爲にバンドスペクトラを研究することは非常に困難である。又バンドの數個が一定の規則に従ふて並び一つの Bandensystem を形成する。

以上述べたものはバンドの中の一つの型であるがこの外に如何なる System にも Gruppe にも屬せない構造の全く不明のバンドスペク

トル(例へば Viellinienspektren)がある。

先づ Bandemission の基礎となる Deslandresschen Term を理論的に考えて之と Serienemission の基礎となる Balmerschen Term との関係を考えて見る。之には Bjerrum-Schwarzschild の Rotator から出發せねばならない。今個々の剛體の(この場合には分子を之に取る)主軸の周圍の Trägheitsmoment を J , 之の角速度を ω 又は φ とすれば,

Impulsmoment 及び運動のエネルギーは夫々

$$M = J\omega, \quad E_{kin} = \frac{J\omega^2}{2} = \frac{(J\omega)^2}{2J}.$$

一般に一つの Rotator をとるときこの Rotator は Energiequanta に分たれずに Impulsmoment の Quanta に分たれる。故にこの場合に, Impulsmoment は $\frac{h}{2\pi}$ の整数倍でなければならぬ。

故に

$$2\pi M = mh \quad (m: \text{整数}).$$

之より

$$J\omega = \frac{mh}{2\pi}, \quad E_{kin} = \frac{\left(\frac{mh}{2\pi}\right)^2}{2J} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} m^2 \quad (1)$$

之を二つの場合に就て考える。

(1) Trägheitsmoment が廻轉と全く無關係の Hauptbestandteil J_0 を有し廻轉によつて殆ど影響なき場合 (例えば地球及び Abplattung)。

(2) Trägheitsmoment が廻轉其のものより出じ廻轉の終つた時と同時に消失する場合 (遠心調節器, 水素原子の Bohr の Model)。

(1) の場合には m 番目の Quantenzustand に對して

$$J = J_0 + \Delta J_m \quad (\Delta J_m \ll J_0); \quad (2)$$

(2) の場合には特に水素の Model に對して

(48)

(石野俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

$$J_m = \mu a_m^2 = \mu a_1^2 m^4. \quad (3)$$

ここに μ は電子の質量、 a_m 及び a_1 は第 m 番目及び第一番目の Bohr の環の半径を示す。

今 (2) 及び (3) を (1) に代入し、(1) 場合に於て ΔJ_m を無視するときには運動のエネルギーは略、 m に比例する。

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8\pi^2 J} m^2.$$

然るに (2) の場合には分子の m^2 は分母と相殺して運動のエネルギーは $1/m^2$ と比例する。

$$E_{kin} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu a_1^2} \frac{1}{m^2}.$$

この二つのエネルギーを h^2 で除すれば Deslandres 及び Balmer の Term を得る。

(1) の場合より Deslandresche Term を得。

$$Bm^2, \quad B = \frac{h}{8\pi^2 J}. \quad (4)$$

(2) の場合より Balmerische Term.

$$\frac{R}{m^2}, \quad R = \frac{h}{8\pi^2 \mu a_1^2} \quad (5)$$

之に a の値として

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu e^2}.$$

を代入すれば式 (5) は次の如くなる。

$$R = \frac{2\pi^2 \mu e^4}{h^3} \quad (5')$$

以上 Deslandresche Term は Balmerische Term と共にバンドスペクトルの基礎をなすもので前者は初めから Trägheitsmoment を有する System (分子) に對し後者は之を有しない System (原子) に對して重要なものである。

之から赤外線の吸収バンドスペクトルの構造を考える前に考えた剛體が二つの原子よりなる分子とすれば二つの核の周圍に數個の電子が廻轉してゐる。核を連結する線が即ち主軸 *Figurenachse* で (電子の質量は無視し得るとす)之に直角の *Äquatorache* がある。我々が此の場合剛體と云つても之は單に近似的の意義を有するのみである。核は相互の斥力及び電子との引力によつて平衡状態を取ることは勿論であるが平衡に障害があるとき衝突せるとき又はエネルギーの吸収又は放射によつて平衡状態の破れることがある。今核の振動が *Figurenachse* の方向に起ると假定する。然るときはこゝに皆ての分子は廻轉以外に振動を作ふ。若し振動が非常に小であるならばこゝに振動數 ν_0 なる *harmonischen Oscillator* となる。又振動がある値を有する時には (即ち瞬間的に其の平衡の位置を異にする時には) 二つの核を連結する連結は振幅の大小に依つて異なる。かゝる場合の *Oscillator* は *unharmonisch* で事實動いてゐる *Quantenzustand* は相當の振幅を示し之を *harmonisch* と考えることは穩當ではない。

瓦斯の比熱の状態から考へて廻轉の自由度は常溫では常に一定でないことは分る。しかし振動の自由度は N_2 , O_2 , HCl の如き割合に簡單な瓦斯に於ては比熱によつて之を認める事は出来ない。故に廻轉は刺激されて出するものでない事を考えれば廻轉の運動は常にしかも相當の割合をもつて存在することは確かである。

今廻轉が *harmonisch* であると假定する。かゝる光學的問題の重要な點は廻轉夫自身でなく廻轉の状態の變化又振動夫自體ではなく振動状態の變化に就てである。理論的に問題を取り扱ふ上に於て吾々は放射の階程を基礎とする。通常測定に表はれる吸収の階程も之から容易に求める事が出来る。

(50)

(石冢俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

m' を任意の廻轉量子数 (Rotationsquantenzahl) とし m を定つた廻轉の量子数とする。即ち m' は、放射の階程に於て、最初の状態を示し m は最後の状態を示す。今廻轉のエネルギーのみに就て考えると同時に存在する如何なる廻轉もその状態を變化せぬものとすれば Bohr の假説 ($h\nu$ = エネルギー差) 及び (4) 式に示した De Lande'sche Term の計算から

$$\nu = B (m'^2 - m^2). \quad (6)$$

この式に示した波数を rein Rotationspektrum と云ふ。

更に廻轉のエネルギーの變化が分子の排列の變化と關係あるものとする。この分子の配列の變化は、Schwarzschild が可視スペクトルの説明の時に假定した様に周圍を取りまいてゐる原子より出するか又は今赤外線のスぺクトルに假定せんとする核の振動の突然の變化によるか又はこの二つの同時に起つた時に生ずる。

廻轉の時と同様に核の振動も又量子に分けることが出来る。今 harmonische Oscillator について我々の計算せる如く核の振動は各 Energieelement $h\nu_0$ 毎に分けることが出来る。 n' を初めの振動の量子数とし n を終りの振動の量子数とすれば

$$h(n' - n)\nu_0$$

はエネルギーの變化を示しこの變化が波數に對する比例は

$$(n' - n)\nu_0$$

之を (1) の廻轉の式と比較して

$$\nu = (n' - n)\nu_0 + B(m'^2 - m^2). \quad (7)$$

この式に示した考られ得る波數の總和を Rotationsschwingungsspektrum と云ふ。

しかし $m' \rightarrow m$ の移動に於て Schwarzschild は數單位を一度に變化す

る事を假定してゐる。之は Auswahlprinzip に違反する。この Prinzip によれば廻轉の量子数の變化は ± 1 でなければならぬ。同様に $n' \rightarrow n$ に於ても之を Korrespondenzprinzip より考えるならば變化は單に ± 1 を越えることが出来ない。故に

$$m' = m \pm 1 \quad \text{及び} \quad n' = n \pm 1 \quad (8)$$

$m' = m + 1$ なるときは (6) より

$$\nu = B(2m+1). \quad (9)$$

(7)に $m' = m \pm 1$ 及び $n' - n = +1$ を代入すれば

$$\nu = \nu_0 + B(\pm 2m+1). \quad (10)$$

こゝに注意せねばならないのは Rotationsspektrum (4) に於て $m' = m - 1$ を除いた理由はこの時には負の波數を與える。かゝる場合は吸収の場合で今考えてゐるのは放射の道程について考えてゐるからである。同様に Rotation-Schwingungsspektrum (10) に於て $n' - n = -1$ とすれば負の波數を與える。今一般に ν_0 なる値は B の値よりも遙かに大きい。故に今 $n' - n = -1$, $m' = m + 1$ とすれば

$\nu = -\nu_0 + B(2m+1)$ となり ν の値は負となる。然るに (10) に於て

$$\nu = \nu_0 + B(2m+1)$$

の値は正となる。

(9)及び(10)の兩式にて各線の間の波數の差を見ると常に一定である。

$$\Delta\nu = 2B = \frac{h}{4\pi^2 J}. \quad (11)$$

Rotationsspektrum (9) に於ては一つの System, Rotation-Schwingungsspektrum (10) では符號の取り方で二つの System を得。この二つは $m=0$ なる點で左右に互に連續して存在する。

純粹の Rotationsspektrum は Rubens (5) 及び Eva von Bahr (6) が水蒸氣について測定してゐる。Rotation-Schwingungsspektrum は同じ實驗者が

(52)

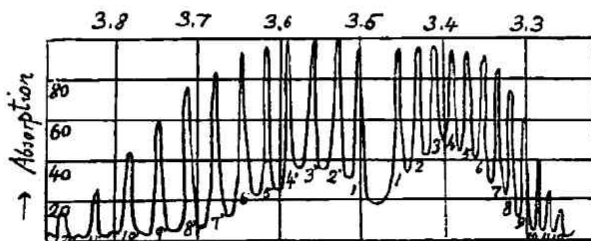
(石野俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

HCl 及び H_2O の場合に認めてゐる。更に詳細な結果が, Sleater (7) の水蒸氣に関する研究及び Imes (8) の HIF , HCl , HBr に関する研究に發表されてゐる。赤外線吸収の起る爲には分子の Polar である性質即ち一つの正と負とのイオンより出来てゐる事が必要である (9)。Rotationsspektrum は長波長の部分約 100μ の邊に存在し (Rubens の研究によれば 132μ の邊のバンドが報告されてゐる) Rotationsschwingungsspektrum は數 μ の短波長の赤外部に存在する。

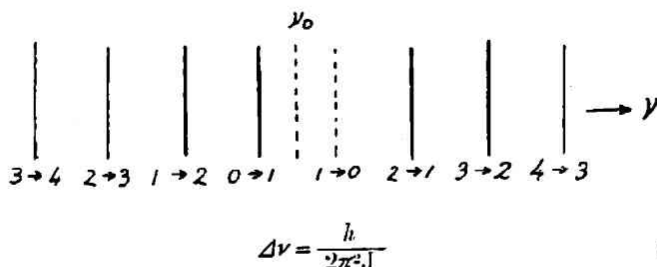
Rotationsspektrum と Rotationsschwingungsspektrum との間に興味ある關係がある。即ち Bjerrum が初めてこれに着目し後 Eucken が更にこの問題に就て研究してゐる。スペクトルの相隣る二つの線の波長の差 $\Delta\nu$ はこの二つのスペクトル共通に相等しく又 (11) の式に示した如く理論的に分子の Trägheitsmoment は何れの状態にあつても互ひに根本的に相違しない事が分る。

Bjerrum の最初言ひ出した時の理論は未だ Bohr の理論の出来ない時分で今から考えると全く違つてゐる。Bjerrum は Impulsmoment を量子に分けずに廻轉してゐる分子のエネルギーを量子に分けた。更に波は吸収の振動が機械的振動に相等しきことを假定してゐる。即ち彼は振動を Bohr の振動状態に依つて決定してゐない。故に彼の得た振動数の $\Delta\nu$ は次式の如く我々が上記に得た値の丁度倍となつてゐる。

第一圖



第 二 圖



今一步進んで Rotationsschwingungsband 中の Null-linie に就て考へる。第一圖は Innes によつて得られた HCl の Rotationsschwingungsband で第二圖は之のスケッチである。第一圖で特に目立つことは曲線の中央部で連続してゐる鋸齒の缺けてゐる事である。夫のみならず背景の強度又鋸齒の大きがこの附近で最大である。如何なる状態に於ても種々の廻轉が出づる度数はある一定の分配の法則に従ふ量子数 m に依る。同様に吸収線の強度も亦この時の最初の状態の起る回数に比例する。Null-linie の左右にあるスペクトルの間隙の等しいことは即ち m の値の等しきことを示し爲に殆ど等しい強度を有つた吸収線をあらはす。この場合の吸収道程はよく Maxwell-Bo'tzmann の分配律と一致する。又強度の溫度による影響(二つの最大強度の Maxima が絶対溫度の平方根に比例して外部に移動する)は全くこの法則に一致する。

(10)より Null-punkt の位置は次式によつて與えられる。

$$\nu = \nu_0 + B \quad (13)$$

この點は核の振動 ν_0 とは B 丈け即ち齒と齒との間の距離の半分丈は違つてゐる。故に第二圖にある二つの點線の中一つは Null-punkt

(51)

(石野俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究(第二)

$m=0$ に相当し他は核の振動 ν_0 に相当する。(13)より後者は $1 \rightarrow 0$ 及び $0 \rightarrow 1$ の線を等分する。

然らばこの Null-line の缺けてゐることは理論上如何なる理由によるか。之は放射の場合よりも吸収の場合の方が説明に簡単である。即ち放射の終りの状態 m を吸収の初めの状態にとる。吸収の際 Null-line のなくなるのは即ち $0 \rightarrow 1$ の変化が起らないことを示す。故に刺激されてゐない分子は廻轉せない状態 $m=0$ に於ては全く存在しないか又は殆ど存在しないか又は極短時間しか存在しない。この結論は一見變な様であるが水の場合に Reiche 及び Eohr が計算した廻轉の比熱に對する作用より確められてゐる。今この場合と反對の $1 \rightarrow 0$ への變化に於て(之は第一圖の齒形の正の側の 1 に相當する)決して消失しない。即ち廻轉しない状態は確かに吸収の終りの状態として存在し得る。之はよく $m=0$ なる状態の不安定なものと合致する。

(2) の式に示したバンド間の相隣る二線の間の距離の等しい事を示す式は不完全である。第一圖を見ても分る様に短波長に向ふに従つて距離 $\Delta\nu$ が段々と減少する。之に關して Kratzer (10) の説明する處によれば今まで廻轉と振動とを別々に取り扱ふて來たが實際はこの二つの相互作用がある。この原因として次の二つの事が考えられる。

振動に關しては分子の Trägheitsmoment J は一定でなく、之の平均値は振動のないときの J の値とは異つてゐる。又廻轉に付ても核の平衡の位置從て unharmonische Oscillator のときは Bindung の力も亦變化する。

(15) の式に於て相互作用に相當する値は $-m^2 a_n h$ で表はされる。先づ a_n なる係数が Oszillationsquanta n に比例し且分子恒數(即ち Träg-

moment, 核の間に作用する力の法則)を含んでゐるものとする。故に相互作用に相當する値は Rotationsquanta の二乗と Oscillationsquanta の一乗とに比例する。harmonisch であるときにも上に述べた二つの相互作用の原因によつて消失することはない。しかしこのときの値は負である。核の間の關係が unharmonisch になるに従つて a_n の符號は正となる。

今 W_m^n を Rotationsquantum m と Oscillationsquantum n とを結合する分子のエネルギーとする。 W_l^n を Oscillationsquantum が n である廻轉してゐない分子のエネルギーとする。この W_l^n は harmonisch の場合には $nh\nu_0$ となる。unharmonisch のときには

$$W_0^n = nh\nu_0 (1 - xn + \dots) \quad (14)$$

恒数 x は unharmonisch の關係をあらはす法則に依る恒数である。

W_m^n の式としては

$$W_m^n = W_0^n - m^2 a_n \hbar + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 J} (m^2 + \dots) \quad (15)$$

(15) の式から齒形間の距離の段々に變化する意味を明かにすることが出来る。吸収の際 n の最初の値は零でなければならぬ。然るに同じ道程を放射の側から見るときには n の最後の値を零とし最初の値に 1, 2, 3, を順々に與える。この $n=0$ なる初めの値に對しては (15) の最初の二つの項は消失し 1, 2, 3, であるときには消失しない。(14) 及び (15) は Absatz (I) より求められる。

(15) の式から

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{h} (W_{m\pm 1}^n - W_m^n) \\ &= n\nu_0 (1 - xn + \dots) - (m+1)^2 a_n + B (\pm 2m+1 + \dots). \end{aligned}$$

又は m を正負の符號をもつた任意の數とすれば

(56)

(石野俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

$$\nu = n\nu_0(1 - xn + \dots) - (m+1)^2 a_n + B(2m+1 + \dots) \quad (16)$$

故に各齒形間の距離の差の式として

$$\Delta\nu = 2B(1 + \dots) - (2m+1)a_n \quad (16a)$$

故に(11)の式で計算した恒数 $\Delta\nu$ は一方廻轉の遠心作用のため $(1 + \dots)$ の項だけ變化し (F. Eucken が實驗的に證明してゐる) 他方 a_n が正であるとき即ち unharmonisch であるときには廻轉と振動との間の相互作用の爲に m の値の増加に従ひ $\Delta\nu$ の値は組織的に減少する。

そこで harmonische Oscillation の際に Oscillationsquantum は一つだけ變化し得ることは前に述べた。今考えてゐる unharmonische Oscillation に於て之の Oberschwingung として一以上の如何なる變化もあり得る。故に(10)の式の右邊の初項は次式で置き換えられる。

$$\nu_0(1-x), \quad 2\nu_0(1-2x), \quad 3\nu_0(1-3x) \dots \quad (17)$$

之は放射の初めの状態吸収の終の状態として $n=0$ 及び終りの状態として $1, 2, 3, \dots$ を置いて(14)の式から直接求めることが出来る。(17)から二つの異つた結論が得られる。

(1) 今まで考えて來た Grundband (之は harmonische Oscillator の時にも存在する)の外にバンドの中央の波長の約二倍・三倍・……の波長を有する Oberbanden がある。

(2) これ等の波長は丁度二倍・三倍・……の値を取るのではない。しかし x の値の大小に従つて少し宛狂つてゐる。

Mandersloot (Diss. Amsterdam 1914) は CO の Oberbanden を發見した最初の人らしい。次に Brinsmade 及び Kemble (11) は HCl の測定に於て一つの Oberband を確實に發見してゐる。

Hettner (12) は自分のなした結果及び他の多くの實驗者の得た赤外線バンドの測定結果の摘要をしてゐる。第一表は略、Null-linie 附近の

(石野俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

(57)

バンドの波長を示す。H₂O に於て Hettner は二つの Grundbanden より 12 以上の Oberbanden 及び Kombinationsbanden を分離してゐる。この

第一表

	ν_0	$2\nu_0$
HCl	3.46	1.6
HBr	3.91	1.93
CO	4.67	2.36

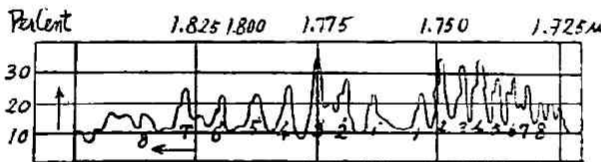
Kombinationsbanden は大略次式の様な形をとる。

$$S_1\nu_1 + S_2\nu_2$$

Kratzer (loc. cit) によれば Burmeister の HCN の測定に於て第一の Oberbande 以外に第二、第三の Oberbande を認めることが出来ると

云つてゐる。

第 三 圖



第一圖は HCl-band の 3.46μ 第一表のものを示し之の Oberband 1.76μ のものは第三圖に示す(Imes)。之を見ると $\Delta\nu$ の値が前と同様等しいのみならず Kratzer によれば $\Delta\nu$ の變化が前の場合に比して二倍早いことを述べてゐる。之等の事からこのバンドが 3.46μ のものゝ Oberband なることを知る。更にこのバンドに現はれる附屬の Maxima に就いて面白い事實がある。Loomis (13) 及び Kratzer (14) によれば之は Cl_x 及び Cl_y の二つの同位元素の存在を示すものである。何となれば Nuclearschwingung ν_0 は核間の聯結と核の質量に依るが故に今二つの同位元素が存在するときには聯結は同じでも質量が相異なる。爲にいくらか ν_0 の値が Cl_x と Cl_y とによつて異なる事は想像し得る。故に

(58)

(石野俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

二つの Rotationschwingungsband は少しく相對的に位置が異なるべきである。第三圖に於て附屬せるバンドは Cl_x を示し之は Cl_x のバンドの Hauptmaxima に比して小である。之は Cl_x の量が Cl_x の量に比して 1:3 の割合に少ないからである。

今この二つの Nuclearschwingung 間の差異を理論的に求めると μ を H 及び Cl の resultierende Masse とすれば

$$\frac{1}{\mu_s} = 1 + \frac{1}{35} \quad \frac{1}{\mu_\pi} = 1 + \frac{1}{37},$$

之を Zusatz (1) により Eigenfrequenz の計算の式

$$2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

に代入し HCl_s 及び HCl_π の Schwingungsfrequenz 間の相對距離を $\frac{\delta\nu}{\nu}$ で表はし波長の相對差違を $\frac{d\lambda}{\lambda}$ で表はせば

$$\frac{\delta\nu}{\nu} = \frac{1}{2} \delta\left(\frac{1}{\mu}\right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_s} - \frac{1}{\mu_\pi} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{35} - \frac{1}{37} \right) = \frac{1}{1295}$$

即ち

$$d\lambda = -\frac{\delta\nu}{\nu}\lambda = -\frac{1.76}{1296} 10^{-4}\text{cm} = -13.54\text{\AA}. \quad (18)$$

負の符號は Cl_s に相當する線は短波長を有する事を示す (18) の $\delta\lambda$ の値は實驗の結果ともよく一致する。Imes の實驗によればこの値は $14 \pm 1\text{\AA}$ となる。

最後に Trägheitsmoment に付て考へてみる。(11)の式に於て J の値が小となれば $\Delta\nu$ の値は大となる。HCl に於て重心は重い原子の Cl の方にかたよつてゐる。故に J の値は略 $m_{\text{H}} l^2$ (l は H と Cl との間の距離) に等しくなる。故に我々は直ちに相當 J の値が小さい時には重い分子の外に H 原子を有する事を想像することが出来る。かゝる關係

は例へば CH_4 又は NH_3 の時にも認める事が出来る。Cooley (15) の CH_4 の研究及び Spence の NH_3 に関する研究より特に簡単なバンドを発見されてゐる。この簡単な事から疑ひもなく H 原子が對稱的に並列されてゐる事を知る。即ち CH_4 に於ては重い原子の周圍に tetraedisch に列んでゐる。之に一番類似のものは H_2O である。しかしこの時のバンドは非常に複雑である。故に水の時には O 原子の周圍に H 原子が對稱的に並列してゐないことを知る。

文 献

- (1) Bjerrum : Nernst-Festschrift, (1912) 90.
- (2) Schwartzschild : Berlin Ber., (1916), 548.
- (3) Heuringerl : Physikalische Zeitschrift, 20, 188 (1919).
- (4) Lenz : Verh. d. D. phys., 31, 632 (1919).
- (5) Rubens : Berliner Ber., (1913), 513.
- (6) Eba von Bahr : Verh. d.D. Phys. Ges., 15, 731 u. 1150.
- (7) Sleater : Astrophys. Journ., 48, 124 (1918).
- (8) Imes : ibid., 50, 251 (1919).
- (9) W. Burneister : Verh. d.D. Phys. Ges., 15, 589 (1913)
Rubens u. v. Wartenderg : ibid, 13, 796 (1911).
- (10) A. Kratzer : Zeitschrift f. Physik, 3, 289 (1920).
- (11) Brinsmade u. Kemble : Proc. Nat. Ac., 3, 420 (1917).
- (12) Hettner : Zeitschrift f. Physik, 1, 357 (1920).
- (13) F.W. Loomis : Astrophys. Journ., 52, 248 (1920).
- (14) A. Kratzer : Zeitschrift f. Physik, 3, 460 (1920).
- (15) Cooley : Physical Review, 21, 376 (1923).

(60)

(石野俊夫) 赤外線吸収パレドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

Absatz 1.

今 HCl を例にとり電荷 $+e, -e$ 質量 m_1, m_2 を有するイオンに就て考える。重心は静止し極坐標の中心をなす。 Y_1, ϕ_1, Y_2, ϕ_2 を m_1, m_2 の坐標とす。重心の定理を用ひて任意の質点の新坐標 Y, ϕ を次式から求める。

$$m_1 Y_1 + m_2 Y_2 = \mu Y.$$

$$\phi_1 = \phi_2 + \pi = \phi.$$

μ はイオンの reduzierende Masse で Y は間の距離である。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad Y = Y_1 + Y_2.$$

故に運動のエネルギーは容易に Y, ϕ であらはされる。

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \frac{m_1}{2} (\dot{Y}_1^2 + Y_1^2 \dot{\phi}_1^2) + \frac{m_2}{2} (\dot{Y}_2^2 + Y_2^2 \dot{\phi}_2^2) \\ &= \frac{\mu}{2} (\dot{Y}^2 + Y^2 \dot{\phi}^2). \end{aligned} \quad (1)$$

位置のエネルギーは静電氣的に示され單に $Y = Y_1 + Y_2$ に依る。

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{r} \left(1 + \frac{C_1}{Y_0} + \frac{C_2}{Y_0^2} + \frac{C_3}{Y_0^3} + \dots \right) \quad (2)$$

係数 C_i はイオンの周囲の電子組織の作用を示し實際あらはれる量と認めらるべきものである。上の式には平衡の條件として次の式が必要である。

$$\frac{d}{dY} E_{\text{pot}} = 0, \quad \text{für } Y = Y_0. \quad (3)$$

Y_0 は分子が静止せるときの間の Normalabstand を示しこゝに核と電子間の静電氣的引力及び接力が平衡を保つてゐる。今

$$\rho = \frac{Y}{Y_0}, \quad \varepsilon = \rho - 1 \quad \text{と置けば} \quad (4)$$

(2) の代りに

$$E_{pot} = -a \left(\alpha + \frac{1}{\rho} - \frac{1}{2\rho^2} + b\xi^2 + c\xi^4 + \dots \right) \quad (5)$$

この假定は又(3)を満足する、(5)は(2)に比して次の様な利益がある、即ち b, c, \dots の係数を有する補正項が平衡の位置附近では値が小さく且主項は後の計算で正確な値を求める事が出来る、(5)を ξ についてひらくと

$$\begin{aligned} K &= -\frac{d}{dr} E_{pot} = -\frac{1}{Y_0} \frac{d}{d\rho} E_{pot} \\ &= -\frac{a}{Y_0} \left(\frac{1}{\rho^2} - \frac{1}{\rho^3} - 3b\xi^2 - 4c\xi^4 + \dots \right) \end{aligned}$$

又は(4)については

$$K = -\frac{a}{Y_0} \left(\frac{\xi}{\rho^3} - 3b\xi^2 + 4c\xi^4 + \dots \right) \quad (6)$$

こゝで分母の ρ^3 を $(1+\xi)^3$ で置きかへる、

之から最も一般的の unharmonische Oscillator の式を得、

(6)の初項から無限小の振幅を有する振動数 ν_0 を求めることが出来る、

即ち

$$2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{a}{Y_0^2 \mu}} \quad (7)$$

今分子の Trägheitsmoment の平衡状態にある値を次式の如きものとすれば

$$J = (m_1 Y_1^2 + m_2 Y_2^2)_0 = \mu Y_0^2 \quad (8)$$

(7)式は次の如くに記すことが出来る、

$$2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{a}{J}}, \quad a = 4\pi^2 \nu_0^2 J \quad (9)$$

(4)及び(8)を用ひて(1)は

$$E_{kin} = \frac{J}{2} (\rho^2 + \rho^2 \phi^2) \quad (10)$$

(62)

(石野俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

故に

$$p_r = \frac{\partial E_{kin}}{\partial \rho} = J\rho \quad p_\phi = p = \frac{\partial E_{kin}}{\partial \phi} = J\rho^2 \phi$$

p は恒数で azimuthalen Quantenbedingungen に対しては $\frac{mh}{2\pi}$ に等し。故にエネルギー式は次の如し。

$$\frac{1}{2J} \left(p_r^2 + \frac{p^2}{\rho^2} \right) + E_{pot} = W \quad (11)$$

之より

$$p_r = \sqrt{2JW - 2JE_{pot} - \frac{p^2}{\rho^2}}$$

又 radial Quantenbedingung として、

$$\oint p \, dp = \oint \sqrt{2J(W + a\alpha) + \frac{2Ja}{\rho} - \frac{1}{\rho^2}(aJ + p^2) + \dots} \, d\rho = nh \quad (12)$$

一般に

$$\oint \sqrt{A + 2\frac{B}{\rho} + \frac{C}{\rho^2}} \, d\rho = -2\pi i \left(\sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right)$$

之を(12)と比較して、(12)を \sqrt{aJ} にて除し

$$A = 2 \left(\alpha + \frac{W}{a} \right), \quad B = 1, \quad C = - \left(1 + \frac{p^2}{aJ} \right) = - \left(1 + \frac{m^2 h^2}{4\pi^2 aJ} \right) \quad (13)$$

故に(12)は

$$\frac{nh}{\sqrt{aJ}} = -2\pi \left(\sqrt{1 + \frac{m^2 h^2}{4\pi^2 a^2 J}} - \frac{i}{\sqrt{A}} \right) + Z \quad (14)$$

こゝに(12), (5) 及び (7) により Z は、

$$Z = \oint \frac{(b\xi^3 + c)(\xi + 1)}{\sqrt{C_1 + 2B_1\xi + A_1\xi^2}} \, d\xi - \frac{1}{2} \oint \frac{(b\xi^3 + \dots)^2(\xi + 1)^2}{(C_1 + 2B_1\xi + A_1\xi^2)^{\frac{3}{2}}} \, d\xi \quad (15)$$

こゝに

$$A_1 = A, \quad B_1 = B + A, \quad C_1 = C + 2B + A. \quad (16)$$

之を積分すれば

$$Z = bK_2 + (b+c)K_1 + \dots - \frac{1}{2} b^2 K'_3 + \dots \quad (17)$$

の如き形となる。 $\Delta\nu$ を相隣るバンドの線間の距離とすれば本文の (11) の如く

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 J}$$

又 ν_0 を (9) より
$$\nu_0 = \frac{\sqrt{a}}{2\pi\sqrt{J}}$$

故に
$$a = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{h}{2\pi\sqrt{aJ}} \quad (18)$$

は小さな値となり之を含む二乗以上の項は無視することが出来る。後に於て證明するが B_1/A_1 , B_2/A_2 は a の一乗の項となる。

故に
$$\left. \begin{aligned} K_2 &= -\frac{3\pi i}{\sqrt{A}} \frac{B_1}{A_1} \frac{C_1}{A_1}, & K_3 &= -\frac{3\pi i}{4\sqrt{A_1}} \left(\frac{C_1}{A_1}\right)^2, & K^4 &= K^5 = \dots = 0 \\ K'_3 &= -\frac{15\pi i}{4A_1\sqrt{A_1}} \left(\frac{C_1}{A_1}\right)^2, & K_4 &= K_5 = \dots = 0 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

次に (14) に就て考えてみる。兩邊を -2π で除すれば左邊は $-nu$ となり右邊の第一項は $\sqrt{1+m^2u^2}$ となる。第二項 i/\sqrt{A} はエネルギーの項を含む。之を Y と置く。

$$y^2 = -\frac{1}{A} = -\frac{1}{2(a+W/a)}, \quad y = \frac{i}{\sqrt{A}} \quad (20)$$

故に (14) は

$$-xu = \sqrt{1+m^2u^2} - y - \frac{Z}{2\pi} \quad (21)$$

(17) 及び (19) により B_1/A_1 及び C_1/A_1 は Z の中に含まれてゐる。

(16), (13) 及び (20) により

$$\left. \begin{aligned} \frac{B_1}{A_1} &= 1 + \frac{B}{A} = 1 - y^2, \\ \frac{C_1}{A_1} &= 1 + \frac{2B}{A} + \frac{C}{A} = 1 - 2y^2 + (1+m^2u^2)y^2 = 1 - y^2 + m^2u^2y^2 \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

(64)

(石野俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

先づ $u=0$ と假定すれば, (21) は y で割り切れる. (何となれば $B_1/\Lambda_1, C_1/\Lambda_1$ 及び Z は $y=1$ のとき零となる) 故に $u=0$ のときには

$$y=y_1=1.$$

次に $y=y_2=1+\rho u$ とすれば, (22) より B_1/Λ_1 及び C_1/Λ_1 は u の一乗の項以外は消失す. (19) により Z は u の二乗の項まで消失する.

$$(21) \text{ より } \rho=n, \quad y_2=1+nu,$$

及び (22) より

$$B_1/\Lambda_1 = C_1/\Lambda_1 = -2nu$$

(21) より次の値を得,

$$y_1=1,$$

$$y_2=1+nu.$$

$$y_3=1+nu+u^2\left\{\frac{m^2}{2}-n^2\left(\frac{15}{2}b+\frac{3}{2}C-\frac{15}{4}b^2\right)\right\}$$

$$y_4=1+nu+n^2\left\{\frac{m^2}{2}-n^2\left(\frac{15}{2}b+\frac{3}{2}C-\frac{15}{4}b^2\right)\right\}-3u^2nm^2b.$$

y_4 で今まで u^2 までに止めてゐたのに u^3 の項を考えるのは次の理由による. 即ち u は勿論小さい値のものであるが非常に狭つたバンドでは m が大きな値を持つ事は想像せられる. 然らば u^2m^2 は之が無視する事が出来なくなる. y_1 の最後の項は (22) に $y=y_3$ を代入する. 即ち

$$\frac{B_1}{\Lambda_1} = -2nu - m^2u^2 + \dots, \quad \frac{C_1}{\Lambda_1} = -2nu + \dots$$

を代入して得られる. 故に (19) の K_2 の式より

$$\frac{B_1}{\Lambda_1} \frac{C_1}{\Lambda_1} = 4u^2u^2 + 2m^2u^3$$

次にエネルギー式 W を得るには

(20) により

(石野俊夫) 赤外線吸収バンドスペクトル
最近の赤外線スペクトルの研究 (第二)

(65)

$$\left. \begin{aligned} -\frac{1}{2}y_1^2 &= \alpha + \frac{W}{u} = -\frac{1}{2} + nu \\ &+ u^2 \left\{ \frac{m^2}{2} - n^2 \left(\frac{3}{2} + \frac{15}{2}b + \frac{3}{2}C - \frac{15}{4}b^2 \right) \right\} \\ &- \frac{3}{2}u^3 nm^2 (1+2b) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

(18) 及び (19) より

$$au = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{J}} = h\nu_0, \quad au^2 = h\nu_0 u = h\Delta\nu = \frac{h^2}{4\pi^2 J}$$

故に (23) より

$$\left. \begin{aligned} W &= nh\nu_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 J} m^2 - h\nu_0 u^2 \left(\frac{3}{2} + \frac{15}{2}b + \frac{3}{2}C - \frac{15}{4}b^2 \right) \\ &- \frac{3}{2}h\nu_0 u^3 nm^2 (1+2b) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

之に $m=0$ を代入すれば純粹の振動のエネルギーを得。之は本文中の式 (14) の W_0^n で示したものである。

$$W_0^n = nh\nu_0 (1 - xn + \dots) \quad (25)$$

(24) より x の式を得。

$$x = \left(\frac{3}{2} + \frac{15}{2}b + \frac{3}{2}C - \frac{15}{4}b^2 \right) u.$$

純粹の廻轉のエネルギーは (24) の右邊の第二項であらはされてゐる。之は Deslandressche Term の形を有す。最後に (24) の最終項は廻轉を振動との間の相互作用を示す項である。今之を本文中の (15) の式の如く $-m^2 a_n h$ とすれば a_n は次の意義を有す。

$$a_n = \frac{3}{2} \nu_0 n u^3 (1 + 2b + \dots)$$

即ち本文中に記せる如く a_n は Oscillationsquanta n に比例する。

(A. Kratzer: Zeitschrift f. Physik, 3, 289 (1920))